

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/01737

18.02.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 2月25日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-047991

[ST.10/C]:

[JP2002-047991]

出 願 人
Applicant(s):

株式会社ブリヂストン

REC'D 11 APR 2003

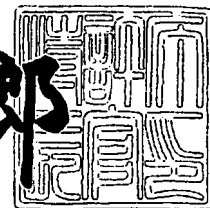
WIPO PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17 (a) OR (b)

2003年 3月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3020021

【書類名】 特許願

【整理番号】 P225067

【提出日】 平成14年 2月25日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01M 4/06
H01M 6/08
H01M 6/14

【発明の名称】 リチウム1次電池

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 東京都武蔵村山市中藤3-36-5

【氏名】 大月 正珠

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区美しが丘5-29-5-203

【氏名】 江口 眞一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-5-5-751

【氏名】 菅野 裕士

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】 100059258

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 暁秀

特2002-047991

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712186

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

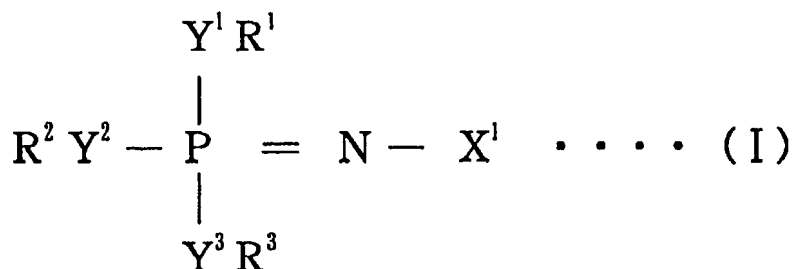
【発明の名称】 リチウム1次電池

【特許請求の範囲】

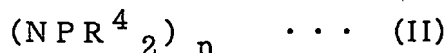
【請求項1】 二酸化マンガンの粒子間に、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化リチウム、酸化ニッケル、酸化銅及び酸化鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物が分散されてなる正極と、負極と、ホスファゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体が添加された非プロトン性有機溶媒と支持塩とからなる電解液とを備えることを特徴とするリチウム1次電池。

【請求項2】 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において100mPa・s(100cP)以下の粘度を有し、下記式(I)又は下記式(II)で表わされることを特徴とする請求項1に記載のリチウム1次電池。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 X^1 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表す。 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表す。)



(式中、 R^4 は一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 n は、3～15を表す。)

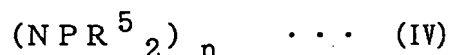
【請求項3】 上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(III)で

表されることを特徴とする請求項2に記載のリチウム1次電池。



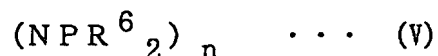
(式中、nは3～13を表す。)

【請求項4】 上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(IV)で表されることを特徴とする請求項2に記載のリチウム1次電池。



(式中、 R^5 は一価の置換基又はフッ素を表し、全 R^5 のうち少なくとも1つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、nは3～8を表す。但し、全ての R^5 がフッ素であることはない。)

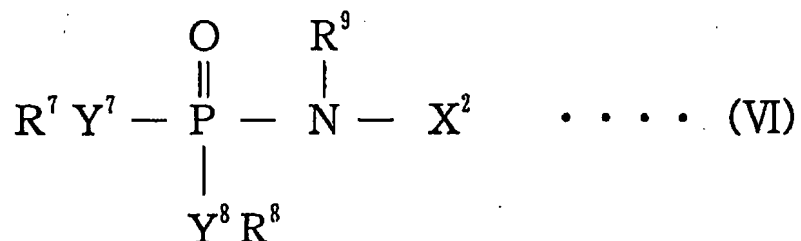
【請求項5】 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において固体であって、下記式(V)で表されることを特徴とする請求項1に記載のリチウム1次電池。



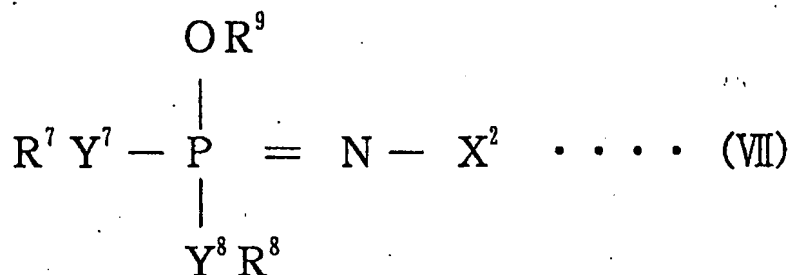
(式中、 R^6 は一価の置換基又はハロゲン元素を表す。nは3～6を表す。)

【請求項6】 前記異性体が、下記式(VI)で表され、下記式(VII)で表わされるホスファゼン誘導体の異性体であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム1次電池。

【化2】



【化 3】



(式(VI)及び(VII)において、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 X^2 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表す。 Y^7 及び Y^8 は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表す。)

【請求項7】 前記金属酸化物が、二酸化チタンであることを特徴とする請求項1から6の何れかに記載のリチウム1次電池。

【請求項8】 前記金属酸化物の質量が、前記二酸化マンガンの質量に対し、0.5%から4%であることを特徴とする請求項1から7の何れかに記載のリチウム1次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム1次電池に関し、特に放電容量、エネルギー密度に優れたリチウム1次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、エレクトロニクスの急速な進歩に伴い、特に小型電子機器の電源として、小型、軽量で、かつ長寿命、高エネルギー密度の電池が求められている。これに対し、二酸化マンガン为正極とし、リチウムを負極とするリチウム1次電池は、リチウムの電極電位が金属中で最も低く、単位体積当りの電気容量が大きいために、高エネルギー密度を有する電池の一つとして知られており、多くの種類の

ものが活発に研究されている。

【0003】

一方、空気入りタイヤにパンク等が生じて、修理・補修ができる場所までの相当距離を継続走行できるランフラットタイヤが開発されている。これに伴い、タイヤの内圧を測定し、一定以下の内圧になった場合に、異常を伝える信号を送信する内圧警報装置を、前記ランフラットタイヤに設けることが提案されている。

【0004】

ここで、内圧警報装置の電源としては、前述の小型、軽量で、かつ長寿命、高エネルギー密度の二酸化マンガン（ MnO_2 ）を正極とし、リチウムを負極とするリチウム1次電池が用いられている。

【0005】

また、リチウム1次電池においては、負極を形成する材料として、リチウムが多用されているが、該リチウムは水あるいはアルコールなど活性プロトン（ H^+ ）を有する化合物と激しく反応するため、使用される電解質は非水溶液又は固体電解質に限られる。固体電解質はイオン伝導性が低いため、低放電電流における使用にのみ限られる。従って、現在、一般に用いられる電解液は、エステル系有機溶媒等の非プロトン性有機溶媒である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、タイヤ内圧の他にタイヤの諸情報を伝達するように内圧警報装置の高機能化が要請され、それに伴い電力消費量が増大するので、現存するリチウム1次電池を内圧警報装置の電源に用いたのでは、寿命が短く、短期間で交換が必要になるという問題が生じる。

【0007】

また、負極材料がリチウム金属（ Li ）やリチウム合金であり、水分に対して非常に高活性であるため、例えば電池の封口が不完全で水分が侵入した際等には、負極材料と水とが反応して水素（ H_2 ）を発生したり、発火したりする等して危険性が高いという問題があった。更に、リチウム金属は低融点（約 170°C ）であるため、短絡時等

に大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱し、電池が溶融する等の非常に危険な状況を引き起こすという問題もあった。また更に、上述した電池の発熱に伴い有機溶媒をベースとする電解液が気化・分解してガスを発生したり、発生したガスによって電池の破裂・発火が起こったりする等という問題もあった。また更に、本来充電を想定していないリチウム1次電池においても、誤操作による充電があり得、こうした場合に発火を引き起こすという問題もあった。

【0008】

そこで、本発明は、放電容量及びエネルギー密度が高いため高出力で長寿命であり、かつ安全性の高いリチウム1次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、二酸化マンガン を正極とするリチウム1次電池において、正極の二酸化マンガン を改良すると共に、電解液にホスファゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体を添加することによって、放電容量及びエネルギー密度の高い、高出力で長寿命なリチウム1次電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

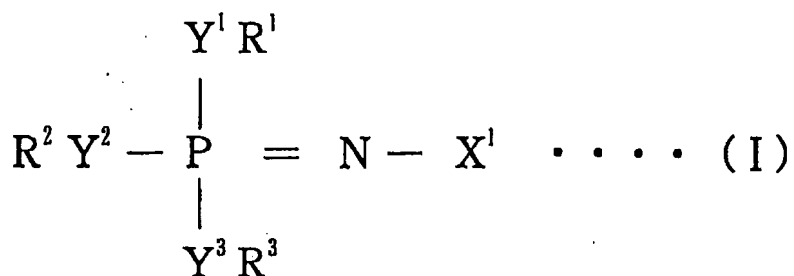
即ち、本発明は、

<1> 二酸化マンガンの粒子間に、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化リチウム、酸化ニッケル、酸化銅及び酸化鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物が分散されてなる正極と、負極と、ホスファゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体が添加された非プロトン性有機溶媒と支持塩とからなる電解液とを備えることを特徴とするリチウム1次電池である。

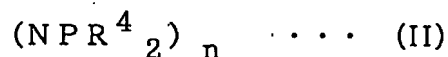
【0011】

<2> 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において100mPa・s(100cP)以下の粘度を有し、下記式(I)又は下記式(II)で表わされることを特徴とする前記<1>に記載のリチウム1次電池である。

【化4】



(式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 X^1 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表す。 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表す。)



(式中、 R^4 は一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 n は、3~15を表す。)

【0012】

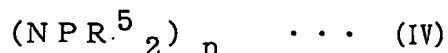
<3> 上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(III)で表されることを特徴とする前記<2>に記載のリチウム1次電池である。



(式中、 n は3~13を表す。)

【0013】

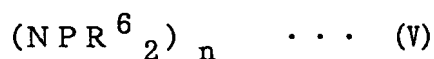
<4> 上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(IV)で表されることを特徴とする前記<2>に記載のリチウム1次電池である。



(式中、 R^5 は一価の置換基又はフッ素を表し、全 R^5 のうち少なくとも1つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、 n は3~8を表す。但し、全ての R^5 がフッ素であることはない。)

【0014】

<5> 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において固体であって、下記式(V)で表されることを特徴とする前記<1>に記載のリチウム1次電池である。

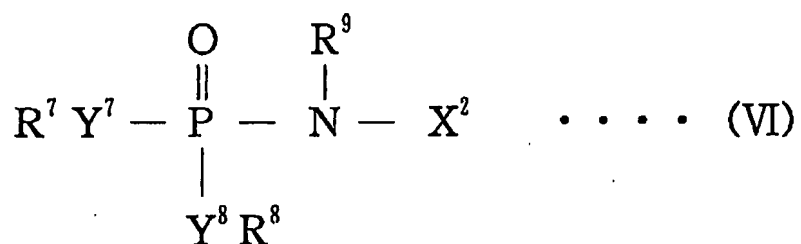


(式中、 R^6 は一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 n は3~6を表す。)

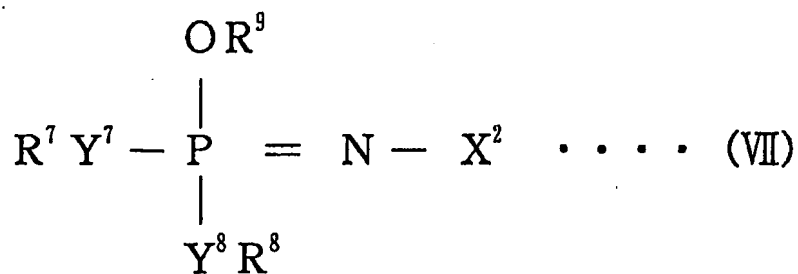
【0015】

<6> 前記異性体が、下記式(VI)で表され、下記式(VII)で表わされるホスファゼン誘導体の異性体であることを特徴とする前記<1>に記載のリチウム1次電池である。

【化5】



【化6】



(式(VI)及び(VII)において、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 X^2 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素

、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表す。 Y^7 及び Y^8 は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表す。)

【0016】

<7> 前記金属酸化物が、二酸化チタンであることを特徴とする前記<1>から<6>の何れかに記載のリチウム1次電池である。

<8> 前記金属酸化物の質量が、前記二酸化マンガンの質量に対し、0.5%から4%であることを特徴とする前記<1>から<7>の何れかに記載のリチウム1次電池である。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明のリチウム1次電池は、正極と、負極と、電解液とを備え、必要に応じて、セパレーター等のリチウム1次電池の技術分野で通常使用されている部材を備える。

【0018】

本発明のリチウム1次電池を構成する正極は、二酸化マンガンと、該二酸化マンガンの粒子間に分散させた金属酸化物とからなり、必要に応じて、導電材及び結着剤等のリチウム1次電池の技術分野で通常使用されている添加剤を含む。

【0019】

本発明で使用する二酸化マンガンは、電気化学合成であっても、化学合成であってもよい。該二酸化マンガンは、リチウム1次電池の正極として通常使用される材料の中でも、放電電位が高く高容量であり、安全性及び電解液の濡れ性に優れ、更にコストの点でも優れる。

該二酸化マンガンの粒径は1~60 μm であり、好ましくは20~40 μm である。粒径が1 μm 未満又は60 μm を超えると、正極合材（二酸化マンガン、導電材及び結着剤からなる）成形時にパッキングが悪くなるか、又は単位体積中に含まれる正極活物質量が少なくなるため、放電容量が減少することがあるので好ましくない。

【0020】

本発明に用いる金属酸化物としては、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化リチウム、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄が挙げられ、これらは1種単独でも、2種以上の併用であってもよい。

【0021】

該金属酸化物は非常に微細な粒子であるのが好ましく、その粒径は10nm～1 μ mであり、好ましくは20nm～60nmである。粒径が10nm未満の粒子は工業的には合成が困難であり、1 μ mを超えると単位体積当りに含まれる正極活物質としての二酸化マンガンの量が減少して、単位体積当りのエネルギー量が減少するため好ましくない。

【0022】

本発明では、二酸化マンガンの粒子間に、金属酸化物を分散させているので、二酸化マンガン粒子間に隙間が生じる。該隙間には電解液が効率よく浸入できるため、電解液と二酸化マンガンの接触面積が増大し、その結果として二酸化マンガンの利用率が上がり、放電容量及びエネルギー密度が向上する。

二酸化マンガン粒子間に隙間を形成する金属酸化物の中でも酸化チタンが特に好ましく、その理由として、酸化チタンは、リチウム1次電池の電池電極反応を阻害しないこと、効果的に水分を吸収して電池の安定性に寄与するだけでなく、添加により著しく導電性を低下させることが無い（内部抵抗が上昇しない）こと等が挙げられる。

【0023】

前記正極における金属酸化物の質量は、二酸化マンガンの質量に対し、0.5%から4%が好ましい。金属酸化物の質量が、二酸化マンガンの質量に対し、0.5%未満であると、金属酸化物を二酸化マンガンの粒子間に分散させて隙間を形成する効果が十分でなく、4%を超えると、単位体積当りの二酸化マンガン量が減少すると同時に、二酸化マンガンの粒子表面が金属酸化物で覆われ、電解液と二酸化マンガンとの接触面積が減少してしまうため好ましくない。

【0024】

本発明のリチウム1次電池を構成する正極に、必要に応じて添加する添加剤の

うち、導電材としてはアセチレンブラック等が挙げられ、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等が挙げられる。これらの添加剤を使用するときは、従来と同様の配合割合、例えば、正極用粉末：導電材：結着剤＝8：1：1～8：1：0.2（質量比）で配合できる。

【0025】

正極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

【0026】

本発明のリチウム1次電池を構成する負極の材料としては、リチウム金属自体の他、リチウム合金等が挙げられる。リチウムと合金をつくる金属としては、Sn、Pb、Al、Au、Pt、In、Zn、Cd、Ag、Mg等が挙げられる。これらの中でも、埋蔵量の多さ、毒性の観点からAl、Zn、Mgが好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

負極の形状としては、特に制限はなく、前述した正極の形状と同様の公知の形状から適宜選択することができる。

【0027】

本発明のリチウム1次電池の電解液は、ホスファゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体が添加された非プロトン性有機溶媒と、支持塩とからなる。

リチウム1次電池の負極は、前述のようにリチウム又はリチウム合金からなるため、水との反応性が非常に高く、従って、溶媒には水と反応しない非プロトン性有機溶媒を用いる。

【0028】

非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、電解液の粘度を低く抑える観点から、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられる。具体的には、1,2-ジメトキシエタン(DME)、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート(PC)、 γ -ブチロラクトン(GBL)、 γ -バレロラクトン、メチルエ

チルカーボネート、エチルメチルカーボネート等が好適に挙げられる。

これらの中でもプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物、1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル化合物等が好適である。特に、環状のエステル化合物は、比誘電率が高く後述する支持塩（リチウム塩）の溶解性に優れる点で好適であり、一方、鎖状のエステル化合物及びエーテル化合物は、低粘度であるため、電解液の低粘度化の点で好適である。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0029】

支持塩としては、リチウムイオンのイオン源として通常用いるものであればよく、該リチウムイオンのイオン源としては、特に制限はないが、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 及び LiAsF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩が好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0030】

電解液中の支持塩の含有量としては、電解液の溶媒成分1Lに対し、0.2～1モルが好ましく、0.5～1モルがより好ましい。

含有量が、0.2モル未満の場合には、電解液の十分な導電性を確保することができず、電池の放電特性に支障をきたすことがある一方、1モルを超える場合には、電解液の粘度が上昇し、リチウムイオンの十分な移動度が確保できないため、前述と同様に電解液の十分な導電性が確保できず、結果として溶液抵抗が上昇するため、パルス放電、低温特性に支障をきたすことがある。

【0031】

本発明において、電解液にホスファゼン誘導体を添加する理由としては、以下の通りである。

即ち、前述のように、二酸化マンガンの粒子間に、特定の金属酸化物を分散させると共に、非プロトン性有機溶媒にホスファゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体を添加することによって、リチウム1次電池の放電容量及びエネルギー密度を向上させることができ、高出力で長寿命なリチウム1次電池が得

られる。

【0032】

また、従来、リチウム1次電池における非プロトン性有機溶媒をベースとした電解液においては、短絡時等に大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱した際に、気化・分解してガスが発生したり、発生したガス及び熱により電池の破裂・発火が起こったりするため危険性が高く、短絡時に生じる火花が電解液に引火し、発火・破裂の原因となる危険性も高いが、これら従来の電解液に、ホスファゼン誘導体が含有されていれば、200℃以下程度の比較的低温における電解液の気化・分解等が抑制され、発火・引火の危険性が低減され、仮に負極材料の溶融等により電池内部での発火があっても、類焼の危険性が低い。更に、リンには、電池を構成する高分子材料の連鎖分解を抑制する作用があるため、前記発火・引火の危険性は効果的に低減される。また更に、従来の電解液に、ホスファゼン誘導体が含有されていれば、低温及び高温特性にも優れたリチウム1次電池を提供することが可能となる。

【0033】

更に、ホスファゼンは、1次電池として十分に機能するだけの電位窓を有しており、放電によって分解することはない。また、ハロゲン（例えばフッ素）を含むホスファゼンは、万が一の燃焼時には活性ラジカルの捕捉剤として機能するし、有機置換基を有するホスファゼンは、燃焼時に極材及びセパレーター上に炭化物（チャー）を生成するため酸素の遮断効果もある。加えて使用者が誤って充電した際にも、ホスファゼンはデンドライト生成の抑制効果を有するために無添加系に比してより安全性は高くなる。

【0034】

尚、本発明において、発火・引火の危険性は、JIS K 7201に従った酸素指数測定により評価した。なお、酸素指数とは、JIS K 7201に規定の所定の試験条件下において、材料が燃焼を持続するのに必要な体積パーセントで表される最低酸素濃度の値をいい、酸素指数が低いことは発火・引火の危険性が高いことを意味し、反対に酸素指数が高いことは発火・引火の危険性が低いことを意味する。本願では、上記酸素指数に準じた限界酸素指数で発火・引火の危険性を評価した。

【0035】

ホスファゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体が添加された電解液は、限界酸素指数が21体積%以上であることが好ましい。限界酸素指数が21体積%未満であると、発火・引火の抑制効果が十分でないことがある。大気条件下では酸素指数は20.2体積%に相当するため、限界酸素指数20.2体積%では大気中で燃焼することを意味する。発明者らの鋭意検討により、限界酸素指数21体積%以上であれば自己消火性を、23体積%以上であれば難燃性を、25体積%以上であれば不燃性を有することを見出した。

【0036】

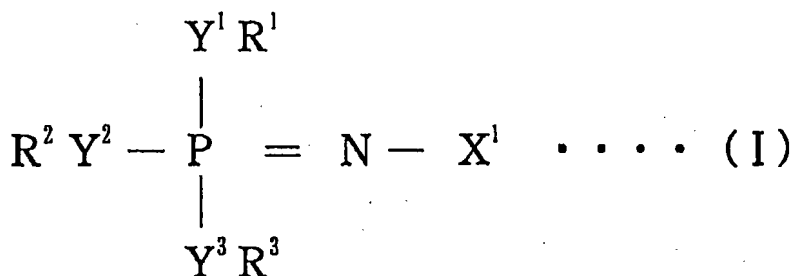
なお、ここで表記している自己消火性・難燃性・不燃性は、UL94HB法に準拠する方法で定義されるものであり、不燃性石英ファイバーに1.0 mlの電解液を染み込ませ127mm×12.7mmの試験片を作製し、該試験片を大気環境下で着火した際、着火した炎が25～100mmラインの間で消化し、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を自己消火性有りとし、着火した炎が装置の25mmラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありとし、着火が認められなかった場合（燃焼長0mm）を不燃性ありとしたものである。

【0037】

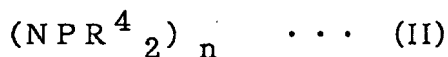
非プロトン性有機溶媒に添加するホスファゼン誘導体としては、特に制限はないが、粘度が比較的 low、支持塩を良好に溶解する観点からは、25℃における粘度が100mPa・s(100cP)以下であって、次式(I)又は次式(II)で表されるホスファゼン誘導体が好ましい。

【0038】

【化7】



(式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 X^1 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及び、ポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表す。)



(式中、 R^4 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 n は、3~15を表す。)

【0039】

式(I)又は式(II)で表されるホスファゼン誘導体の25℃における粘度としては、100mPa・s(100cP)以下であることが必要であり、20mPa・s(20cP)以下が好ましい。

粘度が、100mPa・s(100cP)を超えると、支持塩が溶解し難くなり、正極材料、セパレーター等への濡れ性が低下し、電解液の粘性抵抗の増大によりイオン導電性が著しく低下し、特に、氷点以下等の低温条件下での使用において性能不足となる。

【0040】

式(I)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はない。一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリアル基等が挙げられ、これらの中でも、電解

液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。一方、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。 $R^1 \sim R^3$ は、総て同一の種類
の置換基でもよく、それらのうちのいくつかが異なる種類の置換基でもよい。

【0041】

前記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、 $R^1 \sim R^3$ としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又は、メトキシエトキシエトキシ基が好適であり、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好適である。

【0042】

前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。

前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。

前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

これらの一価の置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。

【0043】

式(I)において、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 で表される2価の連結基としては、例えば、 CH_2 基のほか、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が好ましく、硫黄及び/又はセレンの元素を含む2価の

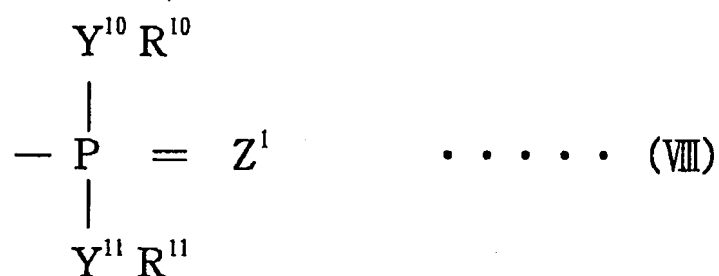
連結基が特に好ましい。また、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素、又は単結合であってもよい。 $Y^1 \sim Y^3$ は総て同一種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。

【0044】

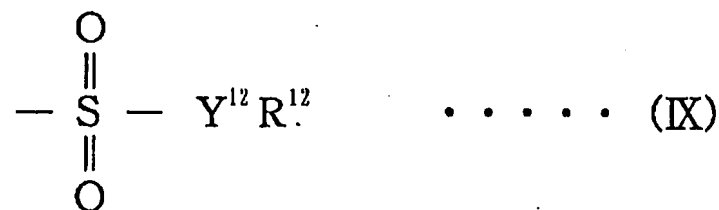
式(I)において、 X^1 としては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、及び、イオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基が好ましい。これらの有機基の内、次式(VIII)、(IX)又は(X)で表される構造を有する有機基がより好ましい。

【0045】

【化8】



【化9】



【化10】



但し、式(VIII)、(IX)、(X)において、 $R^{10} \sim R^{14}$ は、一価の置換基又は

ハロゲン元素を表す。 $Y^{10} \sim Y^{14}$ は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表し、 Z^1 は2価の基又は2価の元素を表す。

【0046】

式(VIII)、(IX)、(X)において、 $R^{10} \sim R^{14}$ としては、式(I)における $R^1 \sim R^3$ で述べたのと同様の1価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。又、これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。式(VIII)の R^{10} と R^{11} とは、及び式(X)の R^{13} と R^{14} とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0047】

式(VIII)、(IX)、(X)において、 $Y^{10} \sim Y^{14}$ で表される基としては、式(I)における $Y^1 \sim Y^3$ で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の元素等が挙げられ、同様に、硫黄及び/又はセレンの元素を含む基である場合には、電解液の発火・引火の危険性が低減するため特に好ましい。これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。

【0048】

式(VIII)において、 Z^1 としては、例えば、 CH_2 基、CHR(Rは、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基等が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、CHR基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレンからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基が好ましい。特に、硫黄及び/又はセレンの元素を含む2価の基の場合には、電解液の発火・引火の危険性が低減するため好ましい。また、 Z^1 は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素であってもよい。

【0049】

これら有機基としては、特に効果的に発火・引火の危険性を低減し得る点で、

式(VIII)で表されるようなリンを含む有機基が特に好ましい。また、有機基が、式(IX)で表されるようなイオウを含む有機基である場合には、電解液の小界面抵抗化の点で特に好ましい。

【0050】

式(II)において、 R^4 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はない。一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられ、これらの中でも、電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。一方、ハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。

該アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等が挙げられ、これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基が特に好ましい。

これらの置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。

【0051】

式(I)、(II)、(VIII)~(X)における $R^1 \sim R^4$ 、 $R^{10} \sim R^{14}$ 、 $Y^1 \sim Y^3$ 、 $Y^{10} \sim Y^{14}$ 、 Z^1 を適宜選択することにより、より好適な粘度、添加・混合に適する溶解性等を有するホスファゼン誘導体の合成が可能となる。これらホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0052】

式(I)又は式(II)で表されるホスファゼン誘導体としては、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有するのが好ましい。分子構造中に、ハロゲン元素を含む置換基を有すれば、ホスファゼン誘導体から誘導されるハロゲンガスによって、ホスファゼン誘導体の含有量の数値範囲内のうちより少ない含有量でも、より効果的に、電解液の発火・引火の危険性を低減させることが可能となる。

なお、置換基にハロゲン元素を含む化合物においてはハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、式(I)又は式(II)で表されるホスファゼン誘導体は、分子構造中のリン元素がハロゲンラジカルを捕捉し、安定なハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しない。

【0053】

ハロゲン元素のホスファゼン誘導体における含有量としては、2～80重量％が好ましく、2～60重量％がより好ましく、2～50重量％が更に好ましい。含有量が2重量％未満では、ハロゲン元素を含ませる効果が十分に現れないことがある一方、80重量％を超えると粘度が高くなるため、電解液に添加した際にその導電率が低下することがある。ハロゲン元素としては、特に、フッ素、塩素、臭素等が好適であり、この中でも、良好な電池特性を得る観点からフッ素が特に好ましい。

【0054】

電解液に対する、式(I)又は式(II)で表されるホスファゼン誘導体の含有量としては、限界酸素指数の観点からは、5体積％以上が好ましく、10から50体積％がより好ましい。含有量を前記数値範囲内の値に調整することにより、電解液の発火・引火の危険性は効果的に低減される。なお、引火の危険性は効果的に低減されるが、その範囲は用いる支持塩の種類や電解液の種類によって異なり、具体的には用いる系が最も低粘度に抑えられ、かつ限界酸素指数が21体積％以上になる含有量を適時きめることで最適化される。

【0055】

前記式(II)のホスファゼン誘導体の中でも、電解液を低粘度化して電池の低温特性を向上させ、更に電解液の耐劣化性及び安全性を向上させる観点からは、次式(III)で表されるホスファゼン誘導体が特に好ましい。



(式中、nは3～13を表す。)

【0056】

上記式(III)で表されるホスファゼン誘導体が好ましい理由としては、以下の通りである。

即ち、従来のリチウム1次電池に用いられるエステル系有機溶媒とリチウムイオン源となる支持塩とを含む電解液においては、支持塩が、経時と共に分解し、

分解物が有機溶媒中に存在する微量の水等と反応することにより、電解液の導電性が低下したり、極材の劣化を生じたりする場合がある。

これに対し、従来の電解液に式(III)で表されるホスファゼン誘導体を添加すると、支持塩の分解が抑制され、電解液の安定性が著しく向上する。一般的に支持塩としては LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等が用いられ、支持塩そのものの加水分解が低い LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ が特に好ましいが、ホスファゼンの上記作用により LiBF_4 、 LiPF_6 も好適に使用することができる。

【0057】

また、式(III)で表されるホスファゼン誘導体は常温(25℃)で低粘度の液体であり、かつ、凝固点降下作用を有する。このため、該ホスファゼン誘導体を電解液に添加することにより、電解液に優れた低温特性を付与することが可能となり、また、電解液の低粘度化が達成され、低内部抵抗及び高い導電率を有するリチウム1次電池を提供することが可能となる。このため、特に気温の低い地方や時期において、低温条件下で使用しても、長時間に渡って優れた放電特性を示すリチウム1次電池を提供することが可能となる。

【0058】

式(III)において、 n としては、電解液に優れた低温特性を付与し得、電解液の低粘度化が可能な点で、3~4が好ましく、3がより好ましい。 n の値が小さい場合には沸点が低く、接炎時の着火防止特性を向上させることができる。一方、 n の値が大きくなるにつれて、沸点が高くなるため、高温でも安定に使用することができる。上記性質を利用して目的とする性能を得るために、複数のホスファゼンを適時選択し、使用することも可能である。

【0059】

式(III)における n 値を適宜選択することにより、より好適な粘度、混合に適する溶解性、低温特性等を有する電解液の調製が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0060】

式(III)で表されるホスファゼン誘導体の粘度としては、20 mPa・s(20 cP)以下であれば特に制限はないが、導電性の向上及び低温特性の向上の観点からは、10 mPa・s(10 cP)以下が好ましく、5 mPa・s(5 cP)以下がより好ましい。

なお、本発明において粘度は、粘度測定計（R型粘度計Model RE500-SL、東機産業(株)製）を用い、1 rpm、2 rpm、3 rpm、5 rpm、7 rpm、10 rpm、20 rpm、及び50 rpmの各回転速度で120秒間づつ測定し、指示値が50～60%となった時の回転速度を分析条件とし、その際の粘度を測定することによって求めた。

【0061】

式(III)で表されるホスファゼン誘導体は引火点を有さないため、該ホスファゼン誘導体を含む電解液は発火等が抑制され、また、仮に電池内部で発火等が生じても、引火して電解液表面に燃え広がる危険性を低下させることが可能となる。

【0062】

電解液における式(III)で表されるホスファゼン誘導体の総含有量としては、該ホスファゼン誘導体を含有することにより得られる効果によって、電解液に好適に「低温特性」を付与し得る第1の含有量、電解液に好適に「耐劣化性」を付与し得る第2の含有量、電解液を好適に「低粘度化」し得る第3の含有量、及び電解液により好適に「安全性」を付与し得る第4の含有量の4通りの含有量が挙げられる。

【0063】

「低温特性」の観点から、電解液における式(III)で表されるホスファゼン誘導体の第1の含有量は、1体積%以上が好ましく、3体積%以上がより好ましく、5体積%以上が更に好ましい。含有量が、1体積%に満たないと、電解液の凝固点を十分に低くできず、低温特性が十分でない。

【0064】

「耐劣化性」の観点から、電解液における式(III)で表されるホスファゼン誘導体の第2の含有量は、2体積%以上が好ましく、3～75体積%がより好ましい。また、低温特性と耐劣化性とを高度に両立する観点からは、5～75体積%がより好ましい。含有量が、前記数値範囲内であれば、好適に劣化を抑制することがで

きる。

【0065】

「低粘度化」の観点から、電解液における式(III)で表されるホスファゼン誘導体の第3の含有量は、3体積%以上が好ましく、3～80体積%がより好ましく、3～50体積%未満が更に好ましい。また、低温特性、耐劣化性及び低粘度化を高度に両立する観点からは、5～80体積%が好ましく、3～50体積%未満がより好ましい。含有量が、3体積%未満では、電解液を十分に低粘度化できない。

一般的に電解液に広く用いられているプロピレンカーボネートの粘度は2.5 mPa·s(2.5 cP)であり、本願のn=3のホスファゼンは0.8 mPa·s(0.8 cP)であるため、ホスファゼンの添加量が多くなるほど粘度が低くなるため導電性の向上、低温特性の向上の観点からは好ましいが、ホスファゼン添加量が50体積%以上になると支持塩溶解度が飽和してくることから電解液の粘度上昇を招くため好ましくない。

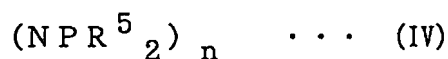
【0066】

「安全性」の観点から、電解液における式(III)で表されるホスファゼン誘導体の第4の含有量は、5体積%以上が好ましい。ホスファゼンの含有量が多いほど安全性が高くなり、該含有量を5体積%以上に調整することにより、電解液の限界酸素指数が21体積%以上になるので、発火・引火の危険性は効果的に低減される。

なお、安全性については、前述の酸素指数測定により評価することができる。

【0067】

前記式(II)のホスファゼン誘導体の中でも、電解液の耐劣化性及び安全性を向上させる観点からは、次式(IV)で表されるホスファゼン誘導体が特に好ましい。



(式中、 R^5 は一価の置換基又はフッ素を表し、全 R^5 のうち少なくとも1つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、nは3～8を表す。但し、全ての R^5 がフッ素であることはない。)

【0068】

上記式(IV)で表されるホスファゼン誘導体が好ましい理由としては、以下の通りである。

即ち、ホスファゼン誘導体を含有すれば、電解液に優れた自己消火性ないし難燃性を付与して電解液の安全性を向上させることができるが、式(IV)で表され、全 R^5 のうち少なくとも1つがフッ素を含む一価の置換基であるホスファゼン誘導体を含有すれば、電解液により優れた安全性を付与することが可能となる。更に、式(IV)で表され、全 R^5 のうち少なくとも1つがフッ素であるホスファゼン誘導体を含有すれば、更に優れた安全性を付与することが可能となる。即ち、フッ素を含まないホスファゼン誘導体に比べ、式(IV)で表され、全 R^5 のうち少なくとも1つがフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であるホスファゼン誘導体は、電解液をより燃え難くする効果があり、電解液に対し更に優れた安全性を付与することができる。

【0069】

なお、式(IV)において、全 R^5 がフッ素であり、かつ n が3である環状のホスファゼン誘導体自体は不燃性であり、炎が近づいた際の着火を防止する効果は大きい。沸点が非常に低いことから、それらが全て揮発してしまうと残された非プロトン性有機溶媒等が燃焼してしまう。

【0070】

式(IV)における一価の置換基としては、アルコキシ基のほか、アルキル基、アシル基、アリール基、カルボキシル基等が挙げられ、電解液の安全性の向上に特に優れる点で、アルコキシ基が好適である。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、ブトキシ基等のほか、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基置換アルコキシ基等が挙げられ、電解液の安全性の向上に優れる点で、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基が特に好ましい。また、電解液の低粘度化の点ではメトキシ基が好ましい。

式(IV)において、 n としては、電解液に優れた安全性を付与し得る点で、3~4が好ましい。

前記一価の置換基は、フッ素で置換されているのが好ましく、式(IV)の R^5 が一つもフッ素でない場合は、少なくとも一つの一価の置換基はフッ素含む。

【0071】

前記フッ素のホスファゼン誘導体における含有量としては、3~70重量%が好ましく、7~45重量%がより好ましい。含有量が、前記数値範囲内であれば、本発明の特有の効果である「優れた安全性」を特に好適に奏することができる。

【0072】

式(IV)で表されるホスファゼン誘導体の分子構造としては、前述のフッ素以外にも塩素、臭素等のハロゲン元素を含んでいてもよい。

【0073】

式(IV)における R^5 及び n 値を適宜選択することにより、より好適な安全性、粘度、混合に適する溶解性等を有する電解液の調製が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0074】

式(IV)で表されるホスファゼン誘導体の粘度としては、20 mPa·s(20 cP)以下であれば特に制限はないが、導電性の向上及び低温特性の向上の観点からは、10 mPa·s(10 cP)以下が好ましく、5 mPa·s(5 cP)以下がより好ましい。

【0075】

式(IV)で表されるホスファゼン誘導体の引火点としては、特に制限は無いが、発火の抑制等の点から、100℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましく、300℃以上が更に好ましい。ここで、引火点とは、具体的には、物質表面に炎が広がり、少なくとも該物質表面の75%を覆う温度をいい、該引火点は、空気と燃焼性混合物を形成する傾向度を見る尺度となるものである。

ホスファゼン誘導体が、100℃以上に引火点を有していると、発火等が抑制され、また、仮に電池内部で発火等が生じて、引火して電解液表面に燃え広がる危険性を低下させることが可能となる。

【0076】

電解液における式(IV)で表されるホスファゼン誘導体の総含有量としては、該ホスファゼン誘導体を含有することにより得られる効果によって、電解液に好適

に「耐劣化性」を付与し得る第1の含有量、電解液に特に優れた「安全性」を付与し得る第2の含有量の2通りの含有量が挙げられる。

【0077】

「耐劣化性」を好適に付与し得る観点から、電解液における式(IV)で表されるホスファゼン誘導体の第1の含有量は、2体積%以上が好ましく、2～75体積%がより好ましい。含有量が、前記数値範囲内であれば、好適に劣化を抑制することができる。

【0078】

「安全性」をより好適に付与し、安全性の非常に高いリチウム1次電池を得る観点から、電解液における式(IV)で表されるホスファゼン誘導体の第2の含有量は、10体積%以上が好ましく、15体積%以上がより好ましい。含有量が、10体積%未満では電解液に特に優れた「安全性」を付与できないことがある。

【0079】

また、安全性と耐劣化性とを高度に両立する観点からは、10～75体積%がより好ましく、15～75体積%が更に好ましい。

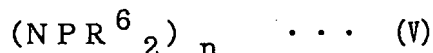
なお、ホスファゼン添加量が50体積%以上になると支持塩の溶解度が飽和に近づき電解液の粘度が上昇してくるため、電解液の粘度上昇を避けるためには50体積%未満が好ましい。

【0080】

「安全性」の観点から、電解液としては、式(IV)で表される環状ホスファゼン誘導体、 LiBF_4 、 γ -ブチロラクトン及び/又はプロピレンカーボネートを含む場合、及び式(IV)で表される環状ホスファゼン誘導体、 LiCF_3SO_3 、 γ -ブチロラクトン及び/又はプロピレンカーボネートを含む場合が特に好ましい。これらの場合には、前述の記載に関わらず、含有量が少量であっても、安全性が非常に高い。即ち、式(IV)で表される環状ホスファゼン誘導体の電解液における含有量としては、特に優れた安全性を発現させるためには、5体積%以上が好ましい。また、高温で使用することを目的とする場合には、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ を支持塩として含む場合も好適である。

【0081】

非プロトン性有機溶媒に添加するホスファゼン誘導体としては、電解液の粘度上昇を抑制しつつ、電解液の耐劣化性を向上させ、電解液に自己消化性乃至難燃性を付与する観点からは、25℃（常温）において固体であって、次式(V)で表されるホスファゼン誘導体も好ましい。



（式中、 R^6 は一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 n は3～6を表す。）

【0082】

上記式(V)で表されるホスファゼン誘導体が特に好ましい理由としては、以下の通りである。

即ち、従来のリチウム1次電池に用いられるエステル系有機溶媒とリチウムイオン源となる支持塩とを含む電解液においては、支持塩が、経時と共に分解し、分解物が有機溶媒中に存在する微量の水等と反応することにより、電解液の導電性が低下したり、極材の劣化を生じたりする場合があるが、従来の電解液に式(V)で表されるホスファゼン誘導体を添加すると、支持塩の分解が抑制され、電解液の安定化が著しく向上する。

一般的に支持塩としては LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等が用いられ、支持塩そのものの加水分解が低い LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ が特に好ましいが、式(V)で表されるホスファゼンの上記作用により LiBF_4 、 LiPF_6 も好適に使用することができる。

【0083】

式(V)で表されるホスファゼン誘導体は常温(25℃)で固体であるため、電解液に添加すると電解液中で溶解して電解液の粘度が上昇する。しかし、後述するように所定の添加量であれば電解液の粘度上昇率が低く、低内部抵抗及び高い導電率を有するリチウム1次電池となる。加えて、式(V)で表されるホスファゼン誘導体は電解液中で溶解するため、電解液の長期安定性に優れる。一方、所定添加量を超えて添加すると電解液の粘度が著しく大きくなり、内部抵抗が高く、導電

率が低くなり、リチウム1次電池として使用できなくなる。

【0084】

式(V)において、 R^6 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリール基等が挙げられる。また、ハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に電解液の粘度上昇を抑制し得る点で、アルコキシ基が好ましい。

該アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基（イソプロポキシ基、*n*-プロポキシ基）、フェノキシ基、トリフルオロエトキシ基等が好ましく、電解液の粘度上昇を抑制し得る点で、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基（イソプロポキシ基、*n*-プロポキシ基）、フェノキシ基、トリフルオロエトキシ基等がより好ましい。前記一価の置換基は、前述のハロゲン元素を含むのが好ましい。

式(V)において、*n*としては、電解液の粘度上昇を抑制し得る点で、3又は4が特に好ましい。

【0085】

式(V)で表されるホスファゼン誘導体としては、例えば、前記式(V)において R^6 がメトキシ基であって*n*が3である構造、式(V)において R^6 がメトキシ基及びフェノキシ基の少なくとも何れかであって*n*が4である構造、式(V)において R^6 がエトキシ基であって*n*が4である構造、式(V)において R^6 がイソプロポキシ基であって*n*が3又は4である構造、式(V)において R^6 が*n*-プロポキシ基であって*n*が4である構造、式(V)において R^6 がトリフルオロエトキシ基であって*n*が3又は4である構造、式(V)において R^6 がフェノキシ基であって*n*が3又は4である構造が、電解液の粘度上昇を抑制し得る点で、特に好ましい。

【0086】

式(V)における各置換基及び*n*値を適宜選択することにより、より好適な粘度、混合に適する溶解性等を有する電解液の調製が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0087】

式(V)で表されるホスファゼン誘導体の分子構造としては、前述のようにハロゲン元素を含む置換基を有するのが好ましい。該ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好ましく、フッ素が特に好ましい。分子構造中に、ハロゲン元素又はハロゲン元素を含む置換基を有すると、ホスファゼン誘導体から誘導されるハロゲンガスによって、ホスファゼン誘導体の含有量が少なくても、より効果的に自己消火性ないし難燃性を発現させることが可能となる。なお、ハロゲン元素を含む置換基を有する化合物においては、ハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、本発明で用いるホスファゼン誘導体は、分子構造中のリン元素がハロゲンラジカルを捕捉し、安定なハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しない。

【0088】

ハロゲン元素含有置換基を含む式(V)のホスファゼン誘導体中のハロゲン元素含有量としては、2～80重量%が好ましく、2～60重量%がより好ましく、2～50重量%が更に好ましい。含有量が2重量%未満では、ハロゲン元素を含有させる効果が十分に現れないことがある一方、80重量%を超えると、電解液に添加した際に粘度が上昇し、導電率が低下する。

【0089】

式(V)で表されるホスファゼン誘導体の引火点としては、特に制限は無いが、発火の抑制等の点から、100℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましい。ホスファゼン誘導体が、100℃以上に引火点を有していると、発火等が抑制され、また、仮に電池内部で発火等が生じても、引火して電解液表面に燃え広がる危険性を低下させることが可能となる。

【0090】

電解液における式(V)で表されるホスファゼン誘導体の含有量としては、該ホスファゼン誘導体を含有することにより得られる効果によって、電解液の「粘度上昇抑制」が可能な第1の含有量、電解液に好適に「耐劣化性」を付与し得る第2の含有量、電解液に好適に「自己消火性」を付与し得る第3の含有量、及び電解液に好適に「難燃性」を付与し得る第4の含有量の4通りの含有量が挙げられる。

【0091】

「粘度上昇抑制」の観点から、電解液における式(V)で表されるホスファゼン誘導体の第1の含有量は、40重量%以下が好ましく、35重量%以下がより好ましく、30重量%以下が更に好ましい。含有量が、40重量%を超えると、電解液の粘度上昇が著しく大きくなり、内部抵抗が高く、導電率が低くなり好ましくない。

【0092】

「耐劣化性」の観点から、電解液における式(V)で表されるホスファゼン誘導体の第2の含有量は、2重量%以上が好ましい。含有量が、前記数値範囲内であれば、好適に劣化を抑制することができる。

【0093】

「自己消火性」の観点から、電解液における式(V)で表されるホスファゼン誘導体の第3の含有量は、20重量%以上が好ましく、自己消火性と粘度上昇の抑制とを高度に両立する観点からは、20~40重量%がより好ましく、20~35重量%が更に好ましく、20~30重量%が特に好ましい。含有量が、20重量%未満では、電解液に十分な自己消火性を発現させ得ないことがある。

【0094】

「難燃性」の観点から、電解液における式(V)で表されるホスファゼン誘導体の第4の含有量は、30重量%以上が好ましく、難燃性と粘度上昇の抑制とを高度に両立する観点からは、30~40重量%がより好ましく、30~35重量%が更に好ましい。含有量が、30重量%以上であれば、電解液に十分な難燃性を発現させることが可能となる。

なお、電解液の自己消火性ないし難燃性は、前述の酸素指数測定により評価できる。

【0095】

「自己消火性ないし難燃性」の観点から、電解液としては、式(V)で表されるホスファゼン誘導体、 LiBF_4 、 γ -ブチロラクトン及び/又はプロピレンカーボネートを含む場合、及び式(V)で表されるホスファゼン誘導体、 LiCF_3SO_3 、 γ -ブチロラクトン及び/又はプロピレンカーボネートを含む場合が特に好ましい。これらの場合には、前述の記載に関わらず、前記含有量が少量であって

も、優れた自己消火性ないし難燃性の効果を有する。

【0096】

即ち、式(V)で表されるホスファゼン誘導体、 LiBF_4 、 γ -ブチロラクトン及び/又はプロピレンカーボネートを含む場合、該ホスファゼン誘導体の電解液における含有量としては、自己消火性を発現させるためには、5~10重量%が好ましく、難燃性を発現させるためには、10重量%を超える量が好ましく、難燃性と粘度上昇の抑制とを高度に両立する観点からは、10重量%を超え40重量%以下がより好ましく、10重量%を超え35重量%以下が更に好ましく、10重量%を超え30重量%以下が特に好ましい。

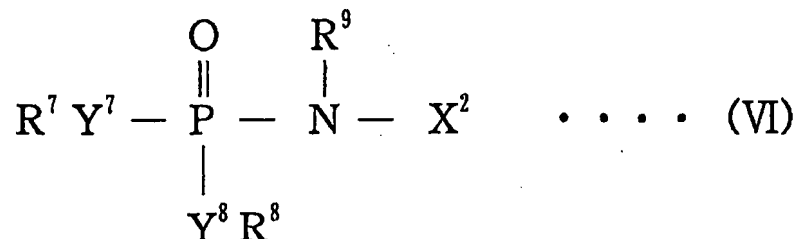
【0097】

また、式(V)で表されるホスファゼン誘導体、 LiCF_3SO_3 、 γ -ブチロラクトン及び/又はプロピレンカーボネートを含む場合、該ホスファゼン誘導体の電解液における含有量としては、自己消火性を発現させるためには、5~25重量%が好ましく、難燃性を発現させるためには、25重量%を超える量が好ましく、難燃性と粘度上昇の抑制とを高度に両立する観点からは、25重量%を超え40重量%以下がより好ましく、25重量%を超え35重量%以下が更に好ましく、25重量%を超え30重量%以下が特に好ましい。

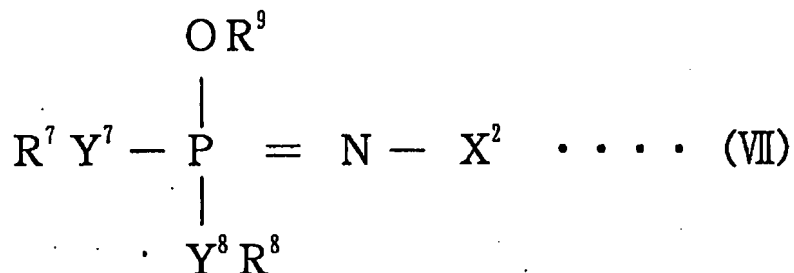
【0098】

非プロトン性有機溶媒に添加するホスファゼン誘導体の異性体としては、特に制限されないが、リチウム1次電池の低温特性を向上させ、電解液に自己消化性乃至難燃性を付与し、更に、電解液の耐劣化性を向上させる観点から、次式(VI)で表され、次式(VII)で表されるホスファゼン誘導体の異性体が好ましい。

【化11】



【化12】



(式(VI)及び(VII)において、 R^7 、 R^8 、及び R^9 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 X^2 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及びボロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表す。 Y^7 及び Y^8 は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表す。)

【0099】

式(VI)で表され、式(VII)で表されるホスファゼン誘導体の異性体が好ましい理由としては、以下の通りである。

即ち、式(VI)で表され、式(VII)で表されるホスファゼン誘導体の異性体は、1次電池として十分に機能するだけの電位窓を有しており、放電によって分解することもない。また、該異性体から誘導される窒素ガス及びハロゲンガス等の作用によって電解液に優れた自己消火性ないし難燃性が付与されるため、該電解液を含んだリチウム1次電池は安全性が高くなる。更に、式(VI)で表され、式(VII)で表されるホスファゼン誘導体の異性体は、ハロゲン（例えばフッ素）を含むため、万が一の燃焼時には活性ラジカルの捕捉剤としても機能するし、有機置換基は燃焼時に極材及びセパレーター上に炭化物（チャー）を生成するため酸素の遮断効果もある。加えて使用者が誤って充電した際にも、該異性体はデンドライト生成の抑制効果を有するために無添加系に比して安全性はより高くなる。また更に、リンには、電池を構成する高分子材料の連鎖分解を抑制する作用があるため、効果的に自己消火性ないし難燃性が発現される。

【0100】

また、従来のリチウム1次電池に用いられるエステル系有機溶媒とリチウムイ

オン源となる支持塩とを含む電解液においては、支持塩が、経時と共に分解し、分解物が有機溶媒中に存在する微量の水等と反応することにより、電解液の導電性が低下したり、極材の劣化を生じたりする場合があるが、従来の電解液に式(VI)で表される異性体と式(VII)で表されるホスファゼン誘導体とを添加すると、支持塩の分解を抑制し電解液の安定化に著しく寄与する。

一般的に支持塩としては LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等が用いられ、支持塩そのものの加水分解が低い LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ が特に好ましいが、該異性体及びホスファゼンの上記作用により LiBF_4 、 LiPF_6 も好適に使用することができる。

【0101】

更に、式(VI)で表され、式(VII)で表されるホスファゼン誘導体の異性体は、電解液に添加されると、電解液に極めて優れた低温特性を発現させ得る。

【0102】

式(VI)における R^7 、 R^8 及び R^9 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリアル基等が挙げられる。又、ハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に電解液の低温特性及び電気化学的安定性の点で、フッ素及びアルコキシ基等が好ましい。また、電解液の低粘度化の点で、フッ素、アルコキシ基、及びフッ素等を含むアルコキシ基等が好ましい。 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらのうちのいくつか異なる種類の置換基でもよい。

【0103】

アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又はメトキシエトキシエトキシ基が好適であり、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又はエトキ

シ基であるのが特に好適である。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。

アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。

アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

これらの置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。

【0104】

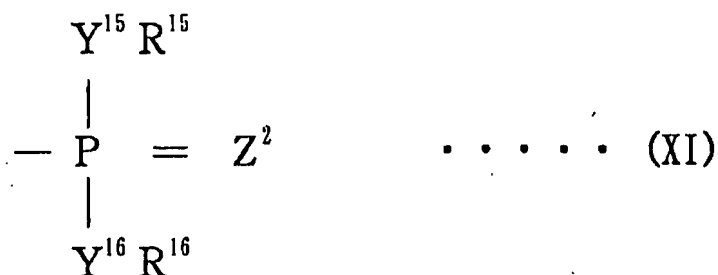
式(VI)において、 Y^7 及び Y^8 で表される2価の連結基としては、例えば、 CH_2 基のほか、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が好ましい。また、 Y^7 及び Y^8 は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素、又は単結合であってもよい。電解液の難燃性が向上する点では、硫黄及び/又は酸素の元素を含む2価の連結基、酸素元素、並びに硫黄元素が特に好ましく、電解液の低温特性に優れる点では、酸素元素を含む2価の連結基、及び酸素元素が特に好ましい。 Y^7 及び Y^8 は、同一種類でもよく、互いに異なる種類でもよい。

【0105】

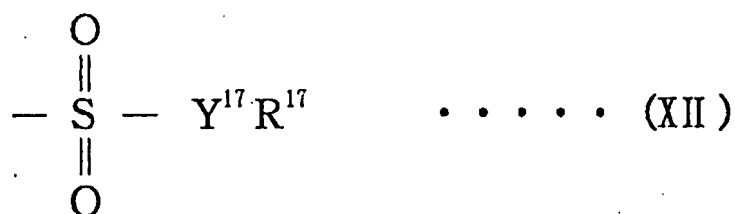
式(VI)において、 X^2 としては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、及び、硫黄からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基が好ましく、次式(XI)、(XII)又は(XIII)で表される構造を有する置換基がより好ましい。

【0106】

【化13】



【化14】



【化15】



【0107】

但し、式(XI)、(XII)、(XIII)において、 $R^{15} \sim R^{19}$ は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 $Y^{15} \sim Y^{19}$ は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表し、 Z^2 は2価の基又は2価の元素を表す。

【0108】

式(XI)、(XII)、(XIII)において、 $R^{15} \sim R^{19}$ としては、式(VI)における $R^7 \sim R^9$ で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。又、これらは、同一置換基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。式(XI)の R^{15} と R^{16} とは、及び式(XIII)の R^{18} と R^{19} とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0109】

式(XI)、(XII)、(XIII)において、 $Y^{15} \sim Y^{19}$ で表される基としては、式(I)における $Y^7 \sim Y^8$ で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の元素等が挙げられ、同様に、硫黄及び/又は酸素の元素を含む2価の連結基、酸素元素、或いは硫黄元素である場合には、電解液の難燃性が向上するため特に好ましい。また、電解液の低温特性に優れる点では、酸素元素を含む2価の連結基、及び酸素元素が特に好ましい。これらは、同一置換基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。

【0110】

式(XI)において、 Z^2 としては、例えば、 CH_2 基、 CHR (R は、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、 NR 基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基等が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、 CHR 基、 NR 基のほか、酸素、硫黄、セレンからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基が好ましい。また、 Z^2 は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素であってもよい。特に、硫黄及び/又はセレン元素を含む2価の基、硫黄元素、或いはセレン元素である場合には、電解液の難燃性が向上するため好ましい。また、電解液の低温特性に優れる点では、酸素元素を含む2価の基、及び酸素元素が特に好ましい。

【0111】

これら置換基としては、特に効果的に自己消火性ないし難燃性を発現し得る点で、式(XI)で表されるようなリンを含む置換基が特に好ましい。更に、式(XI)において、 Z^2 、 Y^{15} 及び Y^{16} が酸素元素である場合には、特に、電解液に極めて優れた低温特性を発現させることが可能となる。また、置換基が、式(XII)で表されるような硫黄を含む置換基である場合には、電解液の小界面抵抗化の点

で特に好ましい。

【0112】

式(VI)、及び(XI)~(XIII)における $R^7 \sim R^9$ 、 $R^{15} \sim R^{19}$ 、 $Y^7 \sim Y^8$ 、 $Y^{15} \sim Y^{19}$ 、 Z^2 を適宜選択することにより、より好適な粘度、添加・混合に適する溶解性、低温特性等を有する電解液の調製が可能となる。これらの化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0113】

式(VI)で表される異性体は、式(VII)で表されるホスファゼン誘導体の異性体であり、例えば、式(VII)で表されるホスファゼン誘導体を生成する際の真空度及び/又は温度を調節することで製造でき、該異性体の電解液における含有量(体積%)は、下記測定方法により測定することができる。

<<測定方法>>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)又は高速液体クロマトグラフィーによって試料のピーク面積を求め、該ピーク面積を、予め求めておいた前記異性体のモルあたりの面積と比較することでモル比を得、更に比重を考慮して体積換算することで測定できる。

【0114】

式(VII)で表されるホスファゼン誘導体としては、粘度が比較的低く、支持塩を良好に溶解し得るものが好ましい。式(VII)の $R^7 \sim R^9$ 、 $Y^7 \sim Y^8$ 及び X^2 としては、式(VI)の $R^7 \sim R^9$ 、 $Y^7 \sim Y^8$ 及び X^2 の説明で述べたのと同様のものが総て好適に挙げられる。

【0115】

式(VII)で表されるホスファゼン誘導体の引火点としては、特に制限は無いが、発火の抑制等の点から、100℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましい。ホスファゼン誘導体が、100℃以上に引火点を有していると、発火等が抑制され、また、仮に電池内部で発火等が生じて、引火して電解液表面に燃え広がる危険性を低下させることが可能となる。

【0116】

式(VI)で表される異性体及び式(VII)で表されるホスファゼン誘導体の分子構

造としては、ハロゲン元素を含む置換基を有するのが好ましい。該ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好ましく、フッ素が特に好ましい。

分子構造中に、ハロゲン元素を含む置換基を有すると、誘導されるハロゲンガスによって、これらの物質の含有量が少なくても、より効果的に自己消火性ないし難燃性を発現させることが可能となる。なお、ハロゲン元素を含む置換基を有する化合物においては、ハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、前記異性体及びホスファゼン誘導体においては、分子構造中のリン元素がハロゲンラジカルを捕捉し、安定なハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しない。

【0117】

ハロゲン元素の異性体及びホスファゼン誘導体における含有量としては、2～80重量%が好ましく、2～60重量%がより好ましく、2～50重量%が更に好ましい。含有量が、2重量%未満では、ハロゲン元素を含有させる効果が十分に現れないことがある一方、80重量%を超えると、粘度が高くなるため、電解液に添加した際にその導電率が低下することがある。

【0118】

電解液における式(VI)で表される異性体と式(VII)で表されるホスファゼン誘導体との総含有量としては、該異性体と該ホスファゼン誘導体とを含有することにより得られる効果によって、電解液により好適に「低温特性」を付与し得る第1の含有量、電解液に好適に「耐劣化性」を付与し得る第2の含有量、電解液に好適に「自己消火性」を付与し得る第3の含有量、及び電解液に好適に「難燃性」を付与し得る第4の含有量の4通りの含有量が挙げられる。

【0119】

「低温特性」の観点から、電解液における式(VI)で表される異性体と式(VII)で表されるホスファゼン誘導体との第1の含有量は、1体積%以上が好ましく、2体積%以上がより好ましく、5体積%以上が更に好ましい。含有量が、1体積%に満たないと、電解液の低温特性が十分でない。

【0120】

「耐劣化性」の観点から、電解液における式(VI)で表される異性体と式(VII)

で表されるホスファゼン誘導体との第2の含有量は、2体積%以上が好ましく、3～75体積%がより好ましい。また、耐劣化性と低温特性とを高度に両立する観点からは、5～75体積%がより好ましい。含有量が、前記数値範囲内であれば、好適に劣化を抑制することができる。

【0121】

「自己消火性」の観点から、電解液における式(VI)で表される異性体と式(VII)で表されるホスファゼン誘導体との第3の含有量は、20体積%以上が好ましい。含有量が、20体積%未満では、電解液に十分な自己消火性を発現させ得ない。

【0122】

「難燃性」の観点から、電解液における式(VI)で表される異性体と式(VII)で表されるホスファゼン誘導体との第4の含有量は、30体積%以上が好ましい。含有量が、30体積%以上であれば、電解液に十分な難燃性を発現させることが可能となる。

【0123】

「自己消火性ないし難燃性」の観点から、電解液としては、式(VI)で表される異性体及び式(VII)で表されるホスファゼン誘導体と、 LiBF_4 と、45体積%以上の γ -ブチロラクトン及び/又はプロピレンカーボネートとを含む場合、及び式(VI)で表される異性体及び式(VII)で表されるホスファゼン誘導体と、 LiCF_3SO_3 と、45体積%以上の γ -ブチロラクトン及び/又はプロピレンカーボネートとを含む場合が特に好ましい。これらの場合には、前述の記載に関わらず、異性体とホスファゼン誘導体との電解液における含有量が少量であっても、優れた自己消火性ないし難燃性の効果を有する。

【0124】

即ち、式(VI)で表される異性体及び式(VII)で表されるホスファゼン誘導体と、 LiBF_4 と、45体積%以上の γ -ブチロラクトン及び/又はプロピレンカーボネートとを含む場合、該異性体と該ホスファゼン誘導体との電解液における総含有量としては、自己消火性を発現させるためには、1.5～10体積%が好ましく、難燃性を発現させるためには、10体積%を超える量が好ましい。

また、式(VI)で表される異性体及び式(VII)で表されるホスファゼン誘導体と

、 LiCF_3SO_3 と、45体積%以上の γ -ブチロラクトン及び/又はプロピレンカーボネートとを含む場合、該異性体と該ホスファゼン誘導体との電解液における総含有量としては、自己消火性を発現させるためには、2.5～15体積%が好ましく、難燃性を発現させるためには、15体積%を超える量が好ましい。

【0125】

本発明のリチウム1次電池に使用する他の部材としては、リチウム1次電池において、正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーターが挙げられる。セパレーターの材質としては、両極の接触を確実に防止し得、かつ、電解液を通したり含んだりできる材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、セルロース系、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20～50 μm 程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルム、セルロース系、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のフィルムが特に好適である。

本発明では、上述のセパレーターの他にも、通常電池に使用されている公知の各部材が好適に使用できる。

【0126】

以上に説明した本発明のリチウム1次電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。

ボタンタイプの場合は、シート状の正極及び負極を作製し、該正極及び負極によりセパレーターを挟む等により、リチウム1次電池を作製することができる。

また、スパイラル構造の場合は、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、負極(シート状)を重ね合わせて巻き上げる等により、リチウム1次電池を作製することができる。

【0127】

本発明のリチウム1次電池用の正極は、二酸化マンガンの粒子間に、非常に微細な金属酸化物の粒子が分散されているのが好ましいため、金属酸化物は、好ましくはゾルゲル法により調製する。なお、非常に微細な粒子が調製できさえすれ

ば、調製法は特に制限されない。

【0128】

本発明のリチウム1次電池に用いる正極は、下記の第1乃至第4の工程に従って製造することができる。

第1の工程では、有機溶媒中に、二酸化マンガんと、チタン、アルミニウム、亜鉛、クロム、リチウム、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属のアルコキシドとを加え混合して、混合液を調製する。

有機溶媒としては、メタノール、エタノール等の低沸点アルコール或いはアセトン等の低沸点ケトン類等が好ましく、特にエタノールが好ましい。

一方、金属アルコキシドにおけるアルコキシ基としては、有機溶媒に対する金属アルコキシドの溶解性の観点から、イソプロポキシ基、n-プロポキシ基等が好ましい。

【0129】

第2の工程では、第1工程で調製した混合液に水を加え、前記金属アルコキシドの加水分解反応により、該金属アルコキシドに対応する金属水酸化物を生成する。なお、第2の工程は、氷冷しながら行うのが好ましい。

【0130】

次に、第3の工程で、金属水酸化物を含有した液を加熱・乾燥することにより、溶媒を除去しながら金属水酸化物を金属酸化物にし、該金属酸化物を二酸化マンガ粒子間に分散させた正極用粉末を製造する。なお、溶媒の除去と脱水を完全に行うため、加熱・乾燥は120～300℃の温度で十分な時間行うのが好ましい。

【0131】

次に、第4の工程で、第3の工程で得た正極用粉末を所定の形状に成形してリチウム1次電池用の正極を得る。成形方法は、リチウム1次電池の製造過程で破損しない程度の強度の正極が成形できれば特に限定されず、従来公知の方法が使用できる。例えば、目的とするリチウム1次電池の正極の形状に対応した型により、前記正極用粉末を打ち抜き機で打ち抜くことによっても実施できる。なお、成形の前に、前述の導電材、結着剤等の添加剤を、正極用粉末に混合・混練してペースト状とし、熱風乾燥(100～120℃)した後に、打ち抜き機で打ち抜いてもよ

い。

【0132】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によりその範囲を限定されるものではない。

【0133】

(実施例1)

リチウム1次電池用正極を、下記の方法で作製した。

エタノール 10mL中に、チタンイソプロポキシド($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) 0.07g(0.25 mmol)を加え、大気下、30分間攪拌して溶解させた。次に、生成したエタノール溶液に、攪拌しながら、二酸化マンガ(三井鉱山製EMD) 1gを添加し分散させた。

次に、該分散液を氷冷しながら、これに水 0.5mL(27mmol)を添加し、これによりチタンイソプロポキシドを水酸化チタン($\text{Ti}(\text{OH})_4$)にした。

次に、生成した水酸化チタンを含有する混合液を、80℃で加熱乾燥し、更に、300℃で1時間乾燥することにより水酸化チタンを酸化チタンにし、該酸化チタンが二酸化マンガ粒子間に分散された粉末を得た。このようにして得られた粉末をガラスチューブのオープンに仕込み、100℃で1時間脱水して、正極用粉末にした。正極用粉末中の酸化チタンの質量は、二酸化マンガの質量に対し、2%であった。

【0134】

この正極用粉末と、アセチレンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)とを8:1:1の割合(質量比)で混合・混練し、該混練物をドクターブレードで塗工した後、熱風乾燥(100~120℃)して得たものを、φ16mm打ち抜き機で切り出すことによりリチウム1次電池用の正極を作製した。なお、正極の質量は19mgである。

この正極を用いて、下記のようにしてリチウム1次電池を作製した。

【0135】

なお、負極には、リチウム箔(厚み0.5mm)をφ16mmに打ち抜いたものを使用し

、集電体にはニッケル箔を使用した。また、電解液は、ホスファゼン誘導体A（前記式(IV)において、 n が3であり、6つのRのうち2つがエトキシ基、4つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、25℃における粘度：1.2 mPa·s(1.2 cP)) 10体積%と、 γ -ブチロラクトン(GBL) 90体積%との混合溶液に、 LiBF_4 (リチウム塩)を0.75 mol/L(M)の濃度で溶解させることにより調製した。

【0136】

セパレーターとしてセルロースセパレーター（日本高度紙工業社製TF4030）を使用し、これを介して上記正負極を対座させ、上記電解液を注入して封口し、CR 2016型のリチウム1次電池を作製した。

【0137】

本実施例のリチウム1次電池の電池特性を、下記の試験方法により求め、従来例としての汎用リチウム1次電池と比較した。汎用リチウム1次電池は、二酸化マンガン粒子間に酸化チタンを分散させず、かつ正極の質量が19mgであり、 γ -ブチロラクトン(GBL)に LiBF_4 (リチウム塩)を0.75 mol/L(M)の濃度で溶解させて調製した電解液を用いた以外は、実施例1のリチウム1次電池と同じ構造を有する。

【0138】

これら電池を、25℃の大気下、1mA(0.2C)の定電流で1.5V（下限電圧）まで放電して、図1に示す常温放電曲線を得た。図中、実線は実施例1の放電曲線を示し、点線は従来例の放電曲線を示す。

【0139】

図1の放電曲線から放電容量を計算すると、実施例1の放電容量は298mAh/gで、従来例では235mAh/gであった。

【0140】

更に、図1の放電曲線を基に、放電時間－電圧曲線を積分して、エネルギー密度を求めると、実施例1のエネルギー密度は726Wh/kgで、従来例では583Wh/kgであった。

【0141】

また、実施例1及び従来例の電解液の限界酸素指数をJIS K 7201に従って測定

した。その結果、実施例1の電解液では限界酸素指数は25.1体積%であり、従来例の電解液では17.1体積%であった。

【0142】

(実施例2～3及び比較例1～2)

二酸化マンガ粒子間に分散させる酸化チタンの量を表1記載のように変更する以外は実施例1と同様にして正極用粉末を調製し、リチウム1次電池を作製した。得られたリチウム1次電池に対して、実施例1と同様に放電容量及びエネルギー密度の測定を行い、その結果を表1に示す。

【0143】

【表1】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
酸化チタンの量	質量%	2	0.5	4	0.3	5
放電容量	mAh/g	298	290	288	240	260
エネルギー密度	Wh/kg	726	719	704	619	652

【0144】

(実施例4)

酸化チタンの代わりに酸化亜鉛を二酸化マンガンの粒子間に分散（二酸化マンガンの質量に対する酸化亜鉛の質量は2%）させた以外は、実施例1と同様にしてリチウム1次電池を作製し、同様に放電容量及びエネルギー密度を測定した。その結果、放電容量は295mAh/gであり、エネルギー密度は720Wh/kgであった。

【0145】

(実施例5)

ホスファゼン誘導体Aの代わりにホスファゼン誘導体B（前記式(IV)において、nが3であり、6つのRのうち1つがメトキシ基、5つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、25℃における粘度：1.8 mPa・s(1.8 cP))を用いた以外は、

実施例1と同様に電解液を調製してリチウム1次電池を作製し、同様に放電容量及びエネルギー密度を測定した。その結果、放電容量は297mAh/gであり、エネルギー密度は725Wh/kgであった。また、実施例1と同様に電解液の限界酸素指数を測定したところ、限界酸素指数は25.0体積%であった。

【0146】

(実施例6)

ホスファゼン誘導体Aの代わりにホスファゼン誘導体C(前記式(IV))において、nが4であり、8つのRのうち1つがエトキシ基、7つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、25℃における粘度:1.3 mPa·s(1.3 cP))を用いた以外は、実施例1と同様に電解液を調製してリチウム1次電池を作製し、同様に放電容量及びエネルギー密度を測定した。その結果、放電容量は295mAh/gであり、エネルギー密度は720Wh/kgであった。また、実施例1と同様に電解液の限界酸素指数を測定したところ、限界酸素指数は25.8体積%であった。

【0147】

これらの結果から、酸化チタンを二酸化マンガン粒子間に分散させ、ホスファゼン誘導体を添加して電解液を調製することにより、放電容量及びエネルギー密度が著しく向上し、また、電解液の限界酸素指数が上昇し安全性が大きく向上することが分かる。

【0148】

【発明の効果】

本発明によれば、二酸化マンガンの粒子間に特定の金属酸化物を分散させた粉末からなる正極と、ホスファゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体を添加した電解液とを用いてリチウム1次電池を構成することにより、放電容量及びエネルギー密度が高いため高出力で長寿命であり、かつ安全性が高いリチウム1次電池を提供することができる。

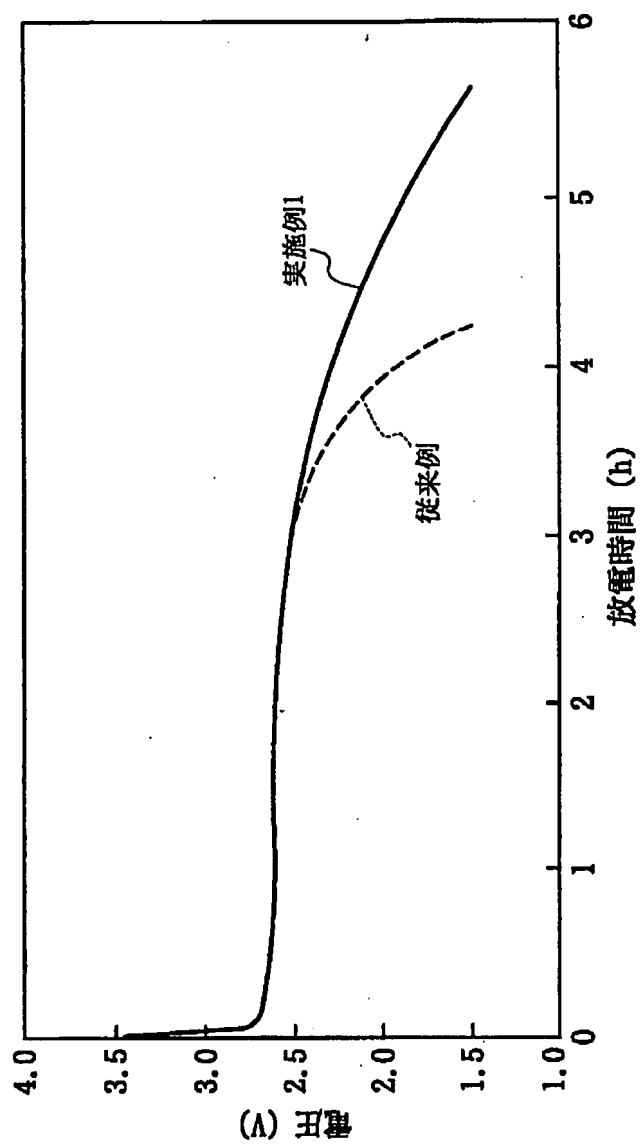
【図面の簡単な説明】

【図1】 汎用のリチウム1次電池と、本発明に係る二酸化マンガン粒子間に酸化チタン粒子を分散させた粉末を用いた正極と、ホスファゼン誘導体を添加した電解液とを備えるリチウム1次電池のそれぞれの常温放電曲線を示す。

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 放電容量及びエネルギー密度の高いため高出力で長寿命であり、かつ安全性が高いリチウム1次電池を提供する。

【解決手段】 二酸化マンガンの粒子間に、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化リチウム、酸化ニッケル、酸化銅及び酸化鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物が分散されていることを特徴とする正極と、負極と、ホスファゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体が添加された非プロトン性有機溶媒と支持塩とからなる電解液とを備えるリチウム1次電池である。

【選択図】 図1

特2002-047991

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区京橋1丁目10番1号
氏 名	株式会社ブリヂストン